

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-181438

(43)Date of publication of application : 12.07.1996

(51)Int.Cl.

H05K 3/46

C08G 59/40

C09J163/00

H05K 3/38

(21)Application number : 06-320702

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 22.12.1994

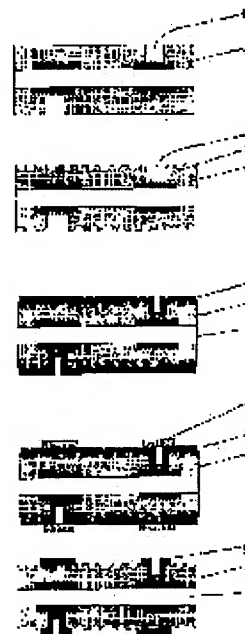
(72)Inventor : HAYAI CHYUU
HOZUMI TAKESHI

(54) MANUFACTURE OF MULTILAYER PRINTED CIRCUIT BOARD USING PHOTSENSITIVE ADDITIVE ADHESIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To facilitate the development of photo viahole with alkaline aqueous solution by high resolution by using photosensitive additive adhesive containing specific composition.

CONSTITUTION: Adhesive contains multifunctional epoxy resin having epoxy equivalent of 120 to 500. The adhesive further contains multifunctional phenol obtained by condensing phenol compound having two phenol hydroxyl groups in a molecule in acidic catalyst with formaldehyde and phenol novolak having one or more acryloyl or methacryloyl group. Further, the adhesive contains epoxyacrylate or epoxymethacrylate compound, diluent made of photopolymerizable and heat reactive monomer, photopolymerization initiator and acid soluble filler. After it is coated with the additive adhesive and heat dried, it is irradiated with light for curing. Then, it is developed by alkaline aqueous solution to form a surface viahole 5. Thereafter, the surface of the light and heat cured adhesive resin is smoothed and polished. Then, after it is dissolved to be roughed, it is etched to form a circuit 9.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](b) They are a polyfunctional epoxy resin of the weight per epoxy equivalents 120-500, and polyfunctional phenol produced in a (**) molecule by condensing a phenolic compound which has two phenolic hydroxyl groups under formaldehyde and an acid catalyst, Phenol novolac which has at least one or more acrylyl groups or methacryloyl groups, (**) A diluent which consists of epoxy acrylate or an epoxy methacrylate compound, (**) photopolymerization, and a thermal reaction nature monomer, (**) a photopolymerization initiator and (**) -- a manufacturing method of a multilayer printed wiring board having a process of following (A) - (J) in a multilayer printed wiring board using a photosensitive additive adhesive resin composition which consists of an acid solubility filler.

(A) A process of etching a double-sided copper-clad sheet and forming an inner layer circuit, a process of roughening (B) inner layer circuit surface, (C) Develop negatives by a process and the (D) alkaline aqueous solution which install a negative mask, carry out an optical exposure, and are hardened after applying and carrying out stoving of this photosensitive additive adhesive to both sides or one side of an inner layer circuit board, A process of carrying out smoothing polish of a process of forming a surface viahole, a process which carries out (E) heat curing, (F) light, and this photosensitive additive adhesive resin surface that heat-hardened, (G) A process of dissolving an acid solubility filler exposed to the surface by aqueous acids, (H) A process of performing nonelectrolytic plating and carrying out electrolysis plating continuously after giving a process and a (I) plating catalyst which carry out dissolution roughening of this photosensitive additive adhesive resin chemically with an oxidizer, and a process of giving (J) etching resist and forming a circuit by etching.

[Claim 2]A manufacturing method of a multilayer printed wiring board characterized by following (A) - a process of (I) in a multilayer printed wiring board using a photosensitive additive adhesive resin composition which consists of the above-mentioned (**) - (**).

(A) A double-sided roughening copper-clad sheet produced by carrying out laminate molding using copper foil by which double-sided roughening was carried out beforehand is etched, After applying and carrying out stoving of this photosensitive additive adhesive to both sides or one side of a process and the (B) inner layer circuit board which forms an inner layer circuit, negatives are developed by a process and the (C) alkaline aqueous solution which install a negative mask, carry out an optical exposure, and are hardened, A process of carrying out smoothing polish of a process of forming a surface viahole, a process which carries out (D) heat curing, (E) light, and this photosensitive additive adhesive resin surface that heat-hardened, (F) A process of dissolving an acid solubility filler exposed to the surface by aqueous acids, (G) A process of performing nonelectrolytic plating and carrying out electrolysis plating continuously after giving a process and (H) plating catalyst which carry out dissolution roughening of this photosensitive additive adhesive resin chemically with an oxidizer, and a process of giving (I) etching resist and forming a circuit by etching.

[Claim 3]The above-mentioned photosensitive additive adhesive resin composition comprising:

Polyfunctional phenol which ingredient (b) is a liquefied bisphenol A type epoxy resin or liquefied bisphenol F type epoxy resin, and is produced by condensing a phenolic compound in which ingredient (**) has two phenolic hydroxyl groups in a molecule under formaldehyde and an acid catalyst.
A glycidyl group.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]Especially this invention relates to the manufacturing method of the multilayer printed wiring board using a resin composition useful as a photo-curing type additive adhesive for build ups.

[0002]

[Description of the Prior Art]As a manufacturing method of an old multilayer printed wiring board, It was the process of forming a circuit in a double-sided copper-clad sheet by etching first, roughening a circuit surface, and piling up one or more prepreg sheets which made the glass-fabrics substrate impregnating with and carrying out semi-hardening of the epoxy resin on it, and also laminating copper foil or an one side copper-clad sheet on it, and carrying out heating unification in hot press. In this process, in order to have to impregnate a glass-fabrics substrate and to have to carry out semi-hardening of the epoxy resin to it once, in order to build a prepreg sheet, and for a press to perform heat pressure molding, a vast quantity of equipment and long time were required. Since the copper foil survival rates of the patterned inner layer circuit board differ, respectively, In order to have to prepare the prepreg of the various sorts from which a resin amount and melting behaviour are different for adjustment of the thickness between layers and to use a glass-fabrics substrate for a prepreg sheet moreover, ultra-thin-ization of the thickness between layers was difficulty and a high cost.

[0003]In order to solve these problems, many art in which a glass-fabrics substrate is not used for a layer insulation layer is reported in recent years. For example, there are a method using a thermosetting epoxy coated agent or film, a polyimide resin coating agent or a film, a thermoplastic heat-resistant resin film, and the photo-curing type insulating film between epoxy overlay, etc.

[0004]The surface viahole which bears not only the finization of a circuit pattern but the flow between layers for the densification of a multilayer printed wiring board, a miniaturization, and a weight saving is needed in recent years. When it is processed with a mechanical drill, hole processing about 300 micrometers in diameter is a limit, and if a surface viahole becomes less than it, problems, such as hole position accuracy and a drill life, will come out of it. Since it will pile up like a penetration through hole and processing will be impossible although about 50-micrometer hole down becomes possible if it is processed by an excimer laser or carbon dioxide laser, a man day will increase.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In the method of a glass-fabrics substrate being impregnated with in an epoxy resin, creating prepreg like before, performing heat pressing hardening with a press, and forming a surface viahole with a mechanical drill, in order to use glass fabrics, In order to form a surface viahole with that it is a high cost, and the problem and mechanical drill which cannot thin very much, there are a problem etc. which cannot be finized. Since it will pile up like a penetration through hole and processing will be impossible although about 50-micrometer hole down becomes possible if it is processed by an excimer laser or carbon dioxide laser, a man day will increase.

[0006]In order to solve these problems, on patterned both sides or one side of an inner layer circuit board. The photograph build up method which forms the photosensitive layer insulation resin layer which does not contain glass fabrics, forms a detailed surface beer hall by photograph imaging, carries out panel plating after that and forms a circuit by etching is needed. Therefore, this insulating resin between photosensitive layers is excellent in the development nature by a photographic method, and must have a function as an additive adhesive.

[0007]Generally in the additive process for substrate manufacture of a noncommercial way. Many heat-hardened type additive adhesives are used, for example, like JP,63-10752,B, JP,63-297571,A, a JP,64-47095,A gazette, and JP,3-18096,A, What roughens an adhesives layer with an oxidizer is mentioned, and including rubber

compositions, such as acrylonitrile-butadiene rubber, the contents are eluted in a rubber composition in chromate acid mixture solution as an oxidizer, and roughen the adhesives surface.

[0008]In the resin matrix excellent in heat resistance, such as an epoxy resin, phenol resin, and melamine resin, By distributing the end of inorganic fine powder, such as silica and calcium carbonate, considering it as adhesives, and making this end of inorganic fine powder selectively eluted with a specific medicine, There are a method of roughening an adhesives layer, a method which distributes hardened different epoxy resin impalpable powder of the solubility over an oxidizer, and is selectively eluted in this epoxy resin impalpable powder with an oxidizer in an epoxy resin matrix as indicated to JP,1-29479,A, etc.

[0009]However, when such a heat-hardened type additive adhesive is used, formation of the surface viahole by photograph imaging cannot be performed. The method of using an epoxy resin for a matrix and using a cation photoinitiator for the hardening agent to it, Although there is a means to form a surface viahole by photograph imaging, by the method of using the acrylate denaturation thing of phenol novolak type epoxy resin or cresol novolak type epoxy resin for a matrix, An organic solvent must be used for a developing solution and it is not desirable in respect of work environment.

[0010]Therefore, the place made into the purpose of this invention is possible in the development for which accurate viahole formation used the alkaline aqueous solution by photograph imaging, Excel also in the plating-proof acidity or alkalinity over nonelectrolytic plating, and the adhesive strength of the roughened surface of adhesives and plating copper is enough, It is in the place which provides the manufacturing method of the multilayer printed wiring board by the build up using a photosensitive additive adhesive resin composition provided with the heat resistance which also bears the temperature of around 260 °C of a soldering process.

[0011]

[Means for Solving the Problem]In order to attain the above-mentioned purpose and to give the outstanding characteristic, a manufacturing method of a multilayer printed wiring board using a photosensitive additive adhesive by this invention, An additive adhesive has the following presentation and a multilayer printed wiring board is manufactured by a specific method using this additive adhesive. That is, this invention consists of ingredient (b), (**), (**), (**), (**), and (**) of the following [photosensitive additive adhesive resin composition] first.

(b) They are a polyfunctional epoxy resin of the weight per epoxy equivalents 120-500, and polyfunctional phenol produced in a (**) molecule by condensing a phenolic compound which has two phenolic hydroxyl groups under formaldehyde and an acid catalyst, A diluent, a (**) photopolymerization initiator (**) acid solubility filler which consist of phenol novolac, (**) epoxy acrylate or an epoxy methacrylate compound, (**) photopolymerization, and a thermal reaction nature monomer which have at least one or more acrylyl groups or methacryloyl groups.

[0012]An epoxy resin of a (b) ingredient used for this invention has a preferred epoxy resin of a liquefied bisphenol A type or a bisphenol female mold in respect of chemical resistance or development nature, and if an average molecular weight becomes larger than 1000, it is not preferred in respect of development nature using an alkaline aqueous solution.

[0013](**) Phenol novolac of an ingredient is obtained by making polyfunctional phenol produced in a molecule by condensing a phenolic compound which has two phenolic hydroxyl groups under formaldehyde and an acid catalyst, and acrylate or methacrylate which has a glycidyl group react. In order to obtain an accurate photosensitive additive adhesive which carried out photopolymerization and was excellent in alkali development property, 0.1-0.6 Eq of epoxy groups of acrylate which has a glycidyl group to 1 Eq of hydroxyl groups of phenol novolac, or methacrylate are suitable. As a phenolic compound which has two phenolic hydroxyl groups, bisphenol A, the bisphenol F, the bisphenol S, or its derivative is mentioned into a molecule. Acrylate or methacrylate which has a glycidyl group has glycidyl acrylate and preferred glycidyl methacrylate by an ease of reactivity and acquisition, etc., for example.

[0014](**) As epoxy acrylate or an epoxy methacrylate compound, Although not limited in particular, a bisphenol A type epoxy compound, Epoxy compounds, such as a bisphenol female mold epoxy compound, a bisphenol smooth S form epoxy compound, a phenol novolac type epoxy compound, a cresolnovolak type epoxy compound, or an aliphatic series epoxy compound, It is obtained by making acrylic acid or methacrylic acid react. When aiming at improvement in alkaline-water solubility or adhesion with an insulating substrate or metal, it is good to enforce following methods. (1) After said reaction (reaction with an epoxy compound, acrylic acid, or methacrylic acid), It is made to react to a carboxylic acid compound which furthermore has carboxyl groups with 5-100 acid values, such as oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutamic acid, adipic acid, maleic acid, fumaric acid, phthalic acid, or terephthalic acid, or its anhydride. Or (2) Make an epoxy group of an epoxy compound remain by the subsequent amount of carboxylic acid denaturation in said reaction, and it ranks second, It may be made to

react to dicarboxylic acid, such as oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutamic acid, adipic acid, maleic acid, fumaric acid, phthalic acid, or terephthalic acid, or an anhydride of those. At this time, when the number of acid values is small, alkaline-water solubility worsens, and if too conversely large, it will become a factor which reduces the characteristics, such as chemical resistance at the time of hardening, and an electrical property.

[0015](**) As a diluent which consists of photopolymerization and a thermal reaction nature monomer, acrylate which has at least one hydroxyl group in one molecule, or a methacrylate compound is mentioned to the 1st. For example, hydroxyethyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, Hydroxypropyl acrylate, hydroxypropyl methacrylate, Hydroxy butyl acrylate, hydroxybutyl methacrylate, They are butanediol monoacrylate glycerol methacrylate, phenoxy hydroxypropyl acrylate, polyethylene-glycol acrylate, polyethylene-glycol methacrylate, or glycerol dimethacrylate. Photopolymerization nature monomers which have a glycidyl group, such as glycidyl acrylate and glycidyl methacrylate, are used preferably. As a desirable monomer, they are glycidyl acrylate in which carboxylic acid, a phenolic hydroxyl group, and a reaction are possible for chemical resistance after heat curing, etc., and glycidyl methacrylate. Usually, as a quantity of a diluent which is a (**) ingredient, the one to 5 time equivalent of a phenolic hydroxyl group or a carboxylic acid group which remains is preferred after a heat-curing reaction of an epoxy resin of a (b) ingredient.

[0016]As a photopolymerization initiator, (**) Benzophenone, benzoylbenzoic acid, Benzophenones, such as 4-phenylbenzo phenon and hydroxybenzophenone. Benzoin, benzoin ethyl ether, benzoin iso-propyl ether, Benzoin alkyl ether, such as benzoin butyl ether and benzoin isobutyl ether. 4 **FENOKISHI dichloroacetophenone, a 4-t-butyl-dichloroacetophenone, Acetophenones, such as a 4-t-butyl-trichloroacetophenone and a diethoxyacetophenone. Alkyl anthraquinone, such as thioxanthone, such as thioxanthone, 2-KURORU thioxanthone, 2-methylthioxanthone, and 2,4-dimethylthioxanthone, ethylanthraquinone, and butylanthraquinone, can be mentioned. These are used as independence or two or more sorts of mixtures. An addition of this photopolymerization initiator is usual. It is used in 0.1 to 10% of the weight of the range.

[0017](**) as an acid solubility filler, a calcium carbonate filler is preferred and is used in 20% of the weight or more of the range to 100 % of the weight of resinous principles except for an ingredient (**) from all the ingredients. Even if it dissolves calcium carbonate on the surface of adhesives after hardening with acid as it is less than 20 % of the weight, since there are few the crevices and roughening shape is not good, adhesive strength with plating copper falls.

[0018]In addition, ultraviolet inhibitor, a thermal polymerization inhibitor, a plasticizer, etc. can be added if needed for preservation stability. An acrylate monomer, a methacrylate monomer, a vinyl monomer, etc. may be added for viscosity control. Inorganic fillers other than an acid solubility filler, such as silica, talc, clay, barium sulfate, aluminium hydroxide, and a zinc oxide, may be added.

[0019]

[Function]The photosensitive additive adhesive resin composition of this invention which consists of these ingredients is excellent in high resolution at the development nature by an alkaline aqueous solution. Especially about the solubility over an alkaline aqueous solution. It is polyfunctional phenol produced in the molecule of ingredient (**) by condensing the phenolic compound which has two phenolic hydroxyl groups under formaldehyde and an acid catalyst, It is based on the phenolic hydroxyl group of the phenol novolac which has at least one or more acrylyl groups or methacryloyl groups, and the carboxylic acid group of the water-soluble functional group which the epoxy acrylate or the epoxy methacrylate compound of ingredient (**) has. And although the photo-curing thing in which these functional groups remain turns into bad hardened materials, such as alkali resistance, chemical resistance, and an electrical property, as mentioned above, the heat-curing reaction after photo-curing and development of the photosensitive additive adhesive resin composition of this invention is a subject's resin composition.

By afterbaking processing, the epoxy resin of a (b) ingredient and the glycidyl group of a (**) ingredient carry out a heat-curing reaction with the phenolic hydroxyl group in a (**) ingredient, and the carboxylic acid group in a (**) ingredient, and the main skeleton excellent in demand various characteristics, such as alkali resistance and an electrical property, is formed.

[0020]Now, this invention relates to the manufacturing method of the multilayer printed wiring board which consists of the following process using the photosensitive additive adhesive mentioned above.

(A) The process of etching a double-sided copper-clad sheet and forming an inner layer circuit, the process of roughening (B) inner layer circuit surface, (C) Develop negatives by the process and the (D) alkaline aqueous solution which install a negative mask, carry out an optical exposure, and are hardened after applying and carrying out stoving of this photosensitive additive adhesive to both sides or one side of an inner layer circuit

board, The process of carrying out smoothing polish of the process of forming a surface viahole, the process which carries out (E) heat curing, (F) light, and this photosensitive additive adhesive resin surface that heat-hardened, (G) The process of dissolving the acid solubility filler exposed to the surface by aqueous acids, (H) The process of performing nonelectrolytic plating and carrying out electrolysis plating continuously after giving the process and (I) plating catalyst which carry out dissolution roughening of this photosensitive additive adhesive resin chemically with an oxidizer, and the process of giving (J) etching resist and forming a circuit by etching.

[0021]And it is related with the manufacturing method of the multilayer printed wiring board which consists of the further following process.(A) The double-sided roughening copper-clad sheet produced by carrying out laminate molding using the copper foil by which double-sided roughening was carried out beforehand is etched, After applying and carrying out stoving of this photosensitive additive adhesive to both sides or one side of a process and the (B) inner layer circuit board which forms an inner layer circuit, negatives are developed by the process and the (C) alkaline aqueous solution which install a negative mask, carry out an optical exposure, and are hardened, The process of carrying out smoothing polish of the process of forming a surface viahole, the process which carries out (D) heat curing, (E) light, and this photosensitive additive adhesive resin surface that heat-hardened, (F) The process of dissolving the acid solubility filler exposed to the surface by aqueous acids, (G) The process of performing nonelectrolytic plating and carrying out electrolysis plating continuously after giving the process and (H) plating catalyst which carry out dissolution roughening of this photosensitive additive adhesive resin chemically with an oxidizer, and the process of giving (I) etching resist and forming a circuit by etching.

[0022]Hereafter, this invention is explained in detail based on a drawing. The inner layer circuit board (1) which patterns a double-sided copper-clad sheet and has an inner layer circuit (2) as well as the former first is obtained (A). It roughens by processing the surface of inner layer circuit copper foil (2) with medicine (B). In this case, the inner layer circuit board which uses the copper foil roughened beforehand may be used. next, the surface -- said (**) -- (**) -- the photosensitive additive adhesive (4) which consists of ingredients is applied using screen-stencil, a curtain coating machine, a roller coater, etc. Then, after carrying out set-to-touch by heat treatment, a negative film is stuck, and it irradiates with ultraviolet rays, dissolution development of the unexposed part is carried out by an alkaline aqueous solution, and a surface photograph viahole (5) is formed (C).

[0023]Next, heat-treat this photosensitive additive adhesive, it is made to heat-harden, and the hardened photosensitive additive adhesive surface is ground mechanically. Simultaneously with smooth-surface-izing, this purpose is for exposing an acid solubility filler on the surface. The exposed acid solubility filler is dissolved by aqueous acids, and a big and rough crevice is formed in the surface. As for the aqueous acids used here, solution, such as chloride and sulfuric acid, is mentioned. Dissolution roughening of this photosensitive additive adhesive resin is chemically carried out with an oxidizer, and a detailed crevice is formed in the resin surface (D). As for the oxidizer used here, chromate acid mixture solution, a potassium permanganate aqueous solution, etc. are mentioned. Next, electrolysis plating is performed until it plates [on the whole surface] chemicals copper (7) with nonelectrolytic plating and becomes predetermined thickness with electrolysis plating continuously, after giving the catalyst for nonelectrolytic plating with a publicly known method (E). Then, etching resist (8) is given and a circuit (9) is formed by etching (G).

[0024]

[Example]Hereafter, this invention is explained based on an example.

[0025](Synthetic example 1) As synthetic phenol novolac of methacryloyl group content phenol novolac, FENO light LF-4871 (bisphenol A type novolak resin.) The 60% of nonvolatile matter methyl-ethyl-ketone solution 800g (about 4 Eq of OH(s)) by Dainippon Ink & Chemicals, Inc. was thrown in in a 2-l. flask, and, in addition, 0.2 g of hydroquinone and 284g (2 mol) of glycidyl methacrylate warmed at 110 **. After adding 1 g of tributylamine into it, the stirring reaction was carried out at 110 ** for 5 hours.

[0026](Synthetic example 2) It is a bisphenol A type epoxy resin in the flask of 2 l. of composition of carboxyl group content epoxy acrylate. After adding the methoxy phenol 1g as Epicoat 828 (product made from oil-recovery shell epoxy: weight per epoxy equivalent 190) 760g (4 Eq), and polymerization inhibitor, The acrylic acid 288g (4 mol) and 1g of benzyldimethylamine added, and the stirring reaction was carried out at 100 ** for 6 hours. Then, 160 g (1.6 mol) of succinic anhydrides are added, and it is at 80 **. The stirring reaction was carried out for 3 hours.

[0027]<<Example 1>> Epicoat 828 15 g, 45 g of methacryloyl group content phenol novolac obtained in the synthetic example 1, 15 g of carboxyl group content epoxy acrylate and 15 g of glycidyl methacrylate of the

synthetic example 2 are mixed, 0.2 g of triphenylphosphine was added as a photoinitiator as IRGACURE 651 (made by Ciba-Geigy) 3g, and a heat-curing accelerator, further, 36g added, calcium carbonate was mixed enough, and the photosensitive additive adhesive composition was obtained.

[0028] Pattern processing of the glass epoxy double-sided copper clad laminate of 0.1 mm of substrate thickness and 35 micrometers of copper foil thickness was carried out, and the inner layer circuit board was produced. By the alkaline aqueous solution which consists of 31 g/l of sodium chlorite, 15 g/l of sodium hydroxide, and 12 g/l of sodium phosphate, subsequently, 95 **, It processed for 2 minutes, the circuit surface was roughened, the photosensitive additive adhesive which produced [above-mentioned] on it was applied to a thickness of 150 micrometers by the curtain coating machine, and it heat-treated for 30 minutes at 80 **, and performed set-to-touch. Then, the predetermined pattern was laid, it exposed by dose 300 mJ/cm² using the high-pressure mercury-vapor lamp exposure device, subsequently negatives were developed by the spray pressure of 2 kg/cm² with sodium hydroxide solution, and the surface viahole was formed.

[0029] Heat-treated 150 ** of substrates in which the surface viahole was formed, for 30 minutes, said photosensitive additive adhesive was made to heat-harden, and puncturing for plating through holes was performed. Then, the calcium carbonate which ground and smoothed this photosensitive additive adhesive resin surface with the belt sander, was immersed in the hydrochloric acid aqueous solution of **, and was exposed to the surface was dissolved.

[0030] Then, after roughening for 10 minutes and fully rinsing by the alkaline aqueous solution of 75 ** potassium permanganate, it was immersed in 50 ** hydroxylamine sulfate solution for 10 minutes, and neutralization removal of the permanganate which remained in the adhesives layer was carried out. Next, it fully washed after immersion for 5 minutes to a 75 ** alkaline-degreasing treating solution, and was immersed in the palladium tin salt colloidal catalyst solution for 5 minutes. It was immersed in the catalytic activation bath of the room temperature for 8 minutes after rinsing, and superfluous tin salt was removed from the superfluous palladium tin salt colloidal particle. It is immersed in 25 ** non-electrolytic copper plating liquid for 1 hour, about 0.5-micrometer electroless plating film is formed, after performing electrolysis plating until it becomes a thickness of 25 micrometers continuously, etching resist is given and a circuit is formed by etching, and it is **. The additive process multilayer printed wiring board was produced.

[0031] <<Example 2>> Epicoat 828 15 g, 45 g of methacryloyl group content phenol novolac obtained in the synthetic example 1, Epoxy acrylate V-5510 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) 15g and 15 g of glycidyl methacrylate are mixed, It is IRGACURE 651 as a photoinitiator. As 3 g and a heat-curing accelerator Triphenylphosphine 0.2 g was added, further, 36g added, calcium carbonate was mixed enough, and the photosensitive additive adhesive composition was obtained. Henceforth, the additive process multilayer printed wiring board was produced like Example 1. [0032] <<Example 3>> Epicoat 828 15 g, 45 g of methacryloyl group content phenol novolac obtained in the synthetic example 1, Epoxy acrylate SP-4010 (made by Showa High Polymer Co., Ltd.) 15g and 15 g of glycidyl methacrylate are mixed, It is IRGACURE 651 as a photoinitiator. 0.2 g of triphenylphosphine was added as 3 g and a heat-curing accelerator, further, 36g added, calcium carbonate was mixed enough, and the photosensitive additive adhesive composition was obtained. The additive process multilayer printed wiring board was produced like Example 1 except having used the double-sided roughening copper clad laminate using copper foil with a thickness of 35 micrometers by which double-sided roughening was carried out beforehand as glass epoxy double-sided copper clad laminate of 0.1 mm of substrate thickness for producing an inner layer circuit board.

[0033] <<Comparative example 1>> Epoxy acrylate SP-4010 45 g and 15 g of glycidyl methacrylate are mixed, and it is as a photoinitiator. IRGACURE 651 Three g was added, further, 24g added, calcium carbonate was mixed enough, and the photosensitive additive adhesive composition was obtained. Henceforth, the additive process multilayer printed wiring board was produced like Example 1. [0034] <<Comparative example 2>> Epoxy acrylate V-5510 45 g and 15 g of glycidyl methacrylate are mixed, and it is as a photoinitiator. IRGACURE 651 Three g was added, further, 24g added, calcium carbonate was mixed enough, and the photosensitive additive adhesive composition was obtained. Henceforth, the additive process multilayer printed wiring board was produced like Example 3. Thus, the characteristic of the obtained additive process multilayer printed wiring board is evaluated, and the result is shown in Table 1.

[0035]

Table 1 ----- development nature Solder heat resistance Peel strength (kg/cm)

----- Example 1 O O 1.1 example 2 ** O 1.2 example 3 ** O 1.0 -----

----- Comparative example 1 x x 0.2 Comparative example 2 x ** 0.3 -----

--- [0036] (Measuring method)

1. Development nature What was made as for O:development, **: 2. solder heat resistance in which x:development remainder with some has the development remainder What no specimens are seen by n= 5 and change is not regarded as in 260 ** and 20 seconds was made into O.

[0037]
[Effect of the Invention]The manufacturing method of the multilayer printed wiring board of this invention using a specific photosensitive additive adhesive resin composition as above, Are high resolution, and by an alkaline aqueous solution, although the development of a photograph viahole is easy, It excels also in the plating-proof acidity or alkalinity over nonelectrolytic plating, and adhesive strength with plating copper is high, and manufacture of the multilayer printed wiring board using the photosensitive additive adhesive which also bears the temperature of around 260 ** of a soldering process is enabled further.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The outline sectional view showing the process of this invention

[Description of Notations]

- 1 Substrate
- 2 Inner layer circuit copper foil
- 3 The roughened circuit surface
- 4 A photosensitive additive adhesive
- 5 Surface photograph viahole
- 6 The roughened adhesives surface
- 7 Plating copper
- 8 Etching resist
- 9 Circuit

[Translation done.]

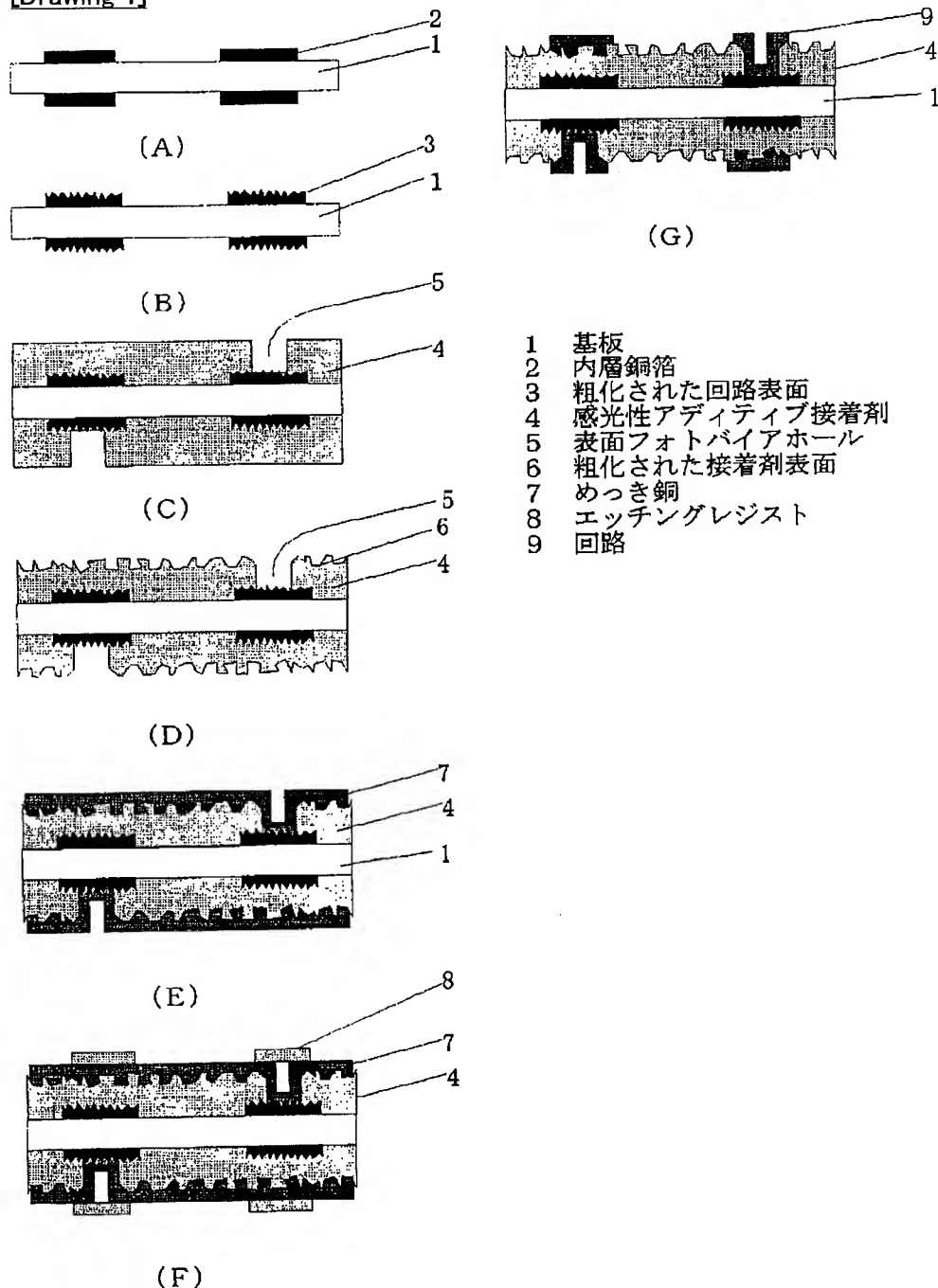
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-181438

(43) 公開日 平成8年(1996)7月12日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/46		B 6921-4E N 6921-4E T 6921-4E		
C 0 8 G 59/40	N K E			
C 0 9 J 163/00	J F L			

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-320702

(22) 出願日 平成6年(1994)12月22日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 早井 宙

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住

友ベークライト株式会社内

(72) 発明者 八月朔日 猛

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住

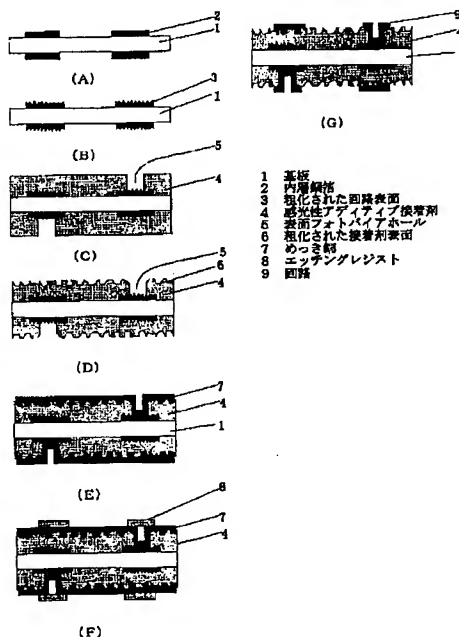
友ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 感光性アディティブ接着剤を用いた多層プリント配線板の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 感光性アディティブ接着剤を用いた多層プリント配線板の製造の提供。

【構成】 下記の工程をからなる多層プリント配線板の製造方法、A；両面銅張板をエッチングし、内層回路を形成する工程、B；内層回路表面を粗化する工程、C；内層回路基板の両面又は片面に、該感光性アディティブ接着剤を塗布し加熱乾燥した後、ネガマスクを設置し光照射して硬化させ、アルカリ水溶液により現像して、表面バイアホールを形成する工程、D；熱硬化させ、光及び熱硬化した該感光性アディティブ接着剤樹脂表面を平滑化研磨し、表面に露出した酸可溶性フィラーを酸性水溶液により溶解し、酸化剤により該感光性アディティブ接着剤樹脂を化学的に溶解粗化する工程、E；めっき触媒を付与した後、無電解めっきを行い、続いて電解めっきする工程、F；エッチングレジストを施し、エッチングにより回路を形成する工程。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) エポキシ当量120～500の多官能エポキシ樹脂、(ロ) 分子中に2個のフェノール性水酸基を有するフェノール化合物をホルムアルデヒドと酸性触媒下で縮合して得られる多官能フェノールであって、少なくとも1個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するフェノールノボラック、(ハ) エポキシアクリレート又はエポキシメタクリレート化合物、

(ニ) 光重合及び熱反応性モノマーからなる希釈剤、

(ホ) 光重合開始剤、及び(ヘ) 酸可溶性フィラーからなる感光性アディティブ接着剤樹脂組成物を用いた多層プリント配線板において、下記の(A)～(J)の工程を有することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

(A) 両面銅張板をエッチングし、内層回路を形成する工程、(B) 内層回路表面を粗化する工程、(C) 内層回路基板の両面又は片面に、該感光性アディティブ接着剤を塗布し加熱乾燥した後、ネガマスクを設置し光照射して硬化する工程、(D) アルカリ水溶液により現像して、表面バイアホールを形成する工程、(E) 熱硬化する工程、(F) 光及び熱硬化した該感光性アディティブ接着剤樹脂表面を平滑化研磨する工程、(G) 表面に露出した酸可溶性フィラーを酸性水溶液により溶解する工程、(H) 酸化剤により該感光性アディティブ接着剤樹脂を化学的に溶解粗化する工程、(I) めっき触媒を付与した後、無電解めっきを行い、続いて電解めっきする工程、及び(J) エッチングレジストを施し、エッチングにより回路を形成する工程。

【請求項2】 上記(イ)～(ヘ) からなる感光性アディティブ接着剤樹脂組成物を用いた多層プリント配線板において、下記の(A)～(I)の工程を特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

(A) あらかじめ両面粗化された銅箔を用いて積層成形して得られる両面粗化銅張板をエッチングし、内層回路を形成する工程、(B) 内層回路基板の両面又は片面に、該感光性アディティブ接着剤を塗布し加熱乾燥した後、ネガマスクを設置し光照射して硬化する工程、

(C) アルカリ水溶液により現像して、表面バイアホールを形成する工程、(D) 熱硬化する工程、(E) 光及び熱硬化した該感光性アディティブ接着剤樹脂表面を平滑化研磨する工程、(F) 表面に露出した酸可溶性フィラーを酸性水溶液により溶解する工程、(G) 酸化剤により該感光性アディティブ接着剤樹脂を化学的に溶解粗化する工程、(H) めっき触媒を付与した後、無電解めっきを行い、続いて電解めっきする工程、及び(I) エッチングレジストを施し、エッチングにより回路を形成する工程。

【請求項3】 上記感光性アディティブ接着剤樹脂組成物において、成分(イ)が液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂または液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂で

あり、成分(ロ)が分子中に2個のフェノール性水酸基を有するフェノール化合物をホルムアルデヒドと酸性触媒下で縮合して得られる多官能フェノールと、グリシジル基を有するアクリレート又はメタクリレートとを反応させて得られ、分子中に1個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基及び1個以上のフェノール性水酸基を有するフェノールノボラックであり、成分(ニ)が1分子中に1個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基及び1個以上のグリシジル基を有する光重合及び熱反応性モノマーからなる希釈剤であり、成分(ヘ)が炭酸カルシウムであることを特徴とする請求項1及び2記載の多層プリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特にビルドアップ用光硬化型アディティブ接着剤として有用な樹脂組成物を用いた多層プリント配線板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】これまでの多層プリント配線板の製造方法としては、まずエッチングにより両面銅張板に回路を形成し、回路表面を粗化し、その上にガラスクロス基材にエポキシ樹脂を含浸して半硬化させたプリプレグシートを1枚以上重ね、更にその上に銅箔又は片面銅張板を積層し、加熱プレスにて加熱一体化する工程であった。この工程では、プリプレグシートをつくるためガラスクロス基材にエポキシ樹脂を含浸して一度半硬化させなければならず、またプレスにて加熱加圧成形を行うため、膨大な設備と長い時間が必要であった。また、パターンニングされた内層回路板の銅箔残存率がそれぞれ異なるため、層間厚さの調整のために樹脂量、溶融挙動の違う多種類のプリプレグを用意しなければならず、しかもプリプレグシートにガラスクロス基材を用いるため、層間厚さの極薄化が困難かつ高コストであった。

【0003】これらの問題を解決するため、近年、層間絶縁層にガラスクロス基材を用いない技術が数々報告されている。例えば熱硬化性のエポキシ樹脂コーティング剤又はフィルムやポリイミド樹脂コーティング剤又はフィルム、熱可塑性耐熱樹脂フィルム、光硬化型のエポキシ層間絶縁フィルムを用いた方法などがある。

【0004】また、近年多層プリント配線板の高密度化、小型化、軽量化のために、回路パターンのファイン化だけでなく、層間の導通を担う表面バイアホールが必要となってきた。表面バイアホールはメカニカルドリルで加工すると、直径約300μmのホール加工が限界であり、それ以下になると穴位置精度、ドリル寿命などの問題がでてくる。エキシマレーザーや炭酸ガスレーザーで加工すると、約50μmの穴明けは可能となるが、貫通スルーホールのように重ね加工ができないため、工数が増大することとなる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来のように、ガラスクロス基材にエポキシ樹脂を含浸してプリプレグを作成し、プレスによって加熱加圧硬化を行い、メカニカルドリルにて表面バイアホールを形成する方法では、ガラスクロスを使用するために、高コストであることや、極薄化できない問題、メカニカルドリルで表面バイアホールを形成するため、ファイン化できない問題などがある。またエキシマレーザーや炭酸ガスレーザーで加工すると、約50 μ mの穴明けは可能となるが、貫通スルーホールのように重ね加工ができないため、工数が増大することとなる。

【0006】これらの問題を解決するためには、パターンニングされた内層回路板の両面または片面に、ガラスクロスを含まない感光性の層間絶縁樹脂層を形成し、フォトリソグラフィにより微細な表面ビアホールを形成し、その後にパネルめっきして回路をエッチングにより形成するフォトリソグラフィ法が必要となってくる。そのため、該感光性層間絶縁樹脂は、写真法による現像性に優れ、かつアディティブ接着剤としての機能を持ち合わさなくてはならない。

【0007】一般に民生用途の基板製造のためのアディティブ法では、熱硬化型のアディティブ接着剤が多く使用されており、例えば特公昭63-10752号公報、特開昭63-297571号公報、特開昭64-47095号公報、特開平3-18096号公報などのように、接着剤層を酸化剤により粗化するものが挙げられ、その内容はアクリロニトリルブタジエンゴム等のゴム成分を含み、酸化剤としてクロム-硫酸水溶液でゴム成分を溶出し、接着剤表面を粗化するものである。

【0008】また、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂等の耐熱性に優れた樹脂マトリクス中に、シリカや炭酸カルシウム等の無機質微粉末を分散させて接着剤とし、該無機質微粉末を特定の薬品にて選択的に溶出させることにより、接着剤層の粗化を行う方法や、特開平1-29479号公報に記載されているように、エポキシ樹脂マトリクス中に酸化剤に対する溶解性の異なる硬化したエポキシ樹脂微粉末を分散させ、酸化剤によって該エポキシ樹脂微粉末を選択的に溶出する方法等がある。

【0009】しかし、このような熱硬化型アディティブ接着剤を使用した場合、フォトリソグラフィによる表面バイアホールの形成はできない。それに対し、マトリクスにエポキシ樹脂を使用し、その硬化剤にカチオン光開始剤を用いる方法や、マトリクスにフェノールノボラック型エポキシ樹脂またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂のアクリレート変性物を使用する方法により表面バイアホールをフォトリソグラフィにより形成する手段があるが、現像液に有機溶剤を用いなければならず、作業環境の面で好ましくない。

【0010】従って、本発明の目的とするところは、フ

ォトリソグラフィにより精度の良いバイアホール形成がアルカリ水溶液を用いた現象で可能であり、無電解めっきに対する耐めっき液性にも優れ、接着剤の粗化面とめっき銅との接着強度が十分であり、はんだ付け工程の260℃前後の温度にも耐える耐熱性を備えている感光性アディティブ接着剤樹脂組成物を用いたビルドアップによる多層プリント配線板の製造方法を提供するところにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成し、優れた特性を持たせるため、本発明による感光性アディティブ接着剤を用いた多層プリント配線板の製造方法は、アディティブ接着剤が下記の組成を有し、かつ、このアディティブ接着剤を用いて多層プリント配線板を特定の方法で製造することを特徴とするものである。即ち、本発明はまず感光性アディティブ接着剤樹脂組成物が下記の成分(イ)、(ロ)、(ハ)、(ニ)、(ホ)及び

(ヘ)からなることを特徴とする。
(イ) エポキシ当量120~500の多官能エポキシ樹脂、(ロ) 分子中に2個のフェノール性水酸基を有するフェノール化合物をホルムアルデヒドと酸性触媒下で縮合して得られる多官能フェノールであって、少なくとも1個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するフェノールノボラック、(ハ) エポキシアクリレート又はエポキシメタクリレート化合物、(ニ) 光重合及び熱反応性モノマーからなる希釈剤、(ホ) 光重合開始剤(ヘ) 酸可溶性フィラー。

【0012】本発明に用いられる(イ)成分のエポキシ樹脂は、液状のビスフェノールA型またはビスフェノールF型のエポキシ樹脂が耐薬品性や現像性の面で好ましく、平均分子量が1000より大きくなるとアルカリ水溶液を用いた現象性の面で好ましくない。

【0013】(ロ)成分のフェノールノボラックは、分子中に2個のフェノール性水酸基を有するフェノール化合物をホルムアルデヒドと酸性触媒下で縮合して得られる多官能フェノールと、グリシジル基を有するアクリレート又はメタクリレートとを反応させて得られる。光重合しアルカリ現像性に優れた、精度の良い感光性アディティブ接着剤を得るためには、フェノールノボラックの水酸基1当量に対してグリシジル基を有するアクリレート又はメタクリレートのエポキシ基0.1~0.6当量が適当である。分子中に2個のフェノール性水酸基を有するフェノール化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールFまたはビスフェノールS、あるいはその誘導体等が挙げられる。グリシジル基を有するアクリレート又はメタクリレートは、例えば、グリシジリアクリレート、グリシジルメタクリレートが反応性、入手の容易さ等により好ましいものである。

【0014】(ハ) エポキシアクリレート又はエポキシメタクリレート化合物としては、特に限定されるもので

はないが、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ビスフェノールS型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、又は脂肪族エポキシ化合物などのエポキシ化合物と、アクリル酸又はメタクリル酸とを反応させることにより得られる。アルカリ水溶性や絶縁基板又は金属との密着性の向上を目的とする場合には、次のような方法を実施するのがよい。

(1) 前記反応(エポキシ化合物とアクリル酸又はメタクリル酸との反応)の後、さらにシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタミン酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸又はテレフタル酸などの、酸価数5~100のカルボキシル基を有するカルボン酸化合物又はその無水物と反応させる。あるいは、(2) 前記反応においてエポキシ化合物のエポキシ基をその後のカルボン酸変性量分だけ残存させておき、次いで、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタミン酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸又はテレフタル酸などのジカルボン酸又はその無水物と反応させ得る。このとき酸価数が小さい場合はアルカリ水溶性が悪くなり、逆に大きすぎると、硬化時の耐薬品性、電気特性等の特性を低下させる要因となる。

【0015】(二) 光重合及び熱反応性モノマーからなる希釈剤としては、第1に1分子中に少なくとも1個の水酸基を有するアクリレート又はメタクリレート化合物が挙げられる。例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、ブタンジオールモノアクリレートグリセロールメタクリレート、フェノキシヒドロキシプロピルアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、又はグリセロールジメタクリレート等である。更に、グリシジル基を有するグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等の光重合性モノマーが好ましく用いられる。好ましいモノマーとしては、熱硬化後の耐薬品性等のためにカルボン酸やフェノール性水酸基と反応可能なグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートである。通常、(二) 成分である希釈剤の量としては、(イ) 成分のエポキシ樹脂の熱硬化反応後、残存するフェノール性水酸基またはカルボン酸基の1~5倍当量が好ましい。

【0016】(ホ) 光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテル類、4-フェノキシジクロロアセトフェノ

ン、4-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノン類、チオキサソソ、2-クロルチオキサソソ、2-メチルチオキサソソ、2,4-ジメチルチオキサソソなどのチオキサソソ類、エチルアントラキノン、ブチルアントラキノンなどのアルキルアントラキノン類などを挙げることができる。これらは単独、あるいは2種以上の混合物として用いられる。この光重合開始剤の添加量は、通常0.1~10重量%の範囲で用いられる。

【0017】(ヘ) 酸可溶性フィラーとしては、炭酸カルシウムフィラーが好ましく、樹脂成分(全成分から(ヘ)成分を除く)100重量%に対して20重量%以上の範囲で用いられる。20重量%未満であると、硬化後の接着剤表面の炭酸カルシウムを酸により溶解しても、その凹部が少なく粗化形状が良好でないため、めっき銅との接着強度が低下する。

【0018】その他、必要に応じて、保存安定性のために紫外線防止剤、熱重合防止剤、可塑剤などが添加できる。また、粘度調整のためにアクリレートモノマー、メタクリレートモノマー、ビニルモノマーなどを添加してもよい。また、酸可溶性フィラーの他に、シリカ、タルク、クレイ、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛などの無機フィラーを添加してもよい。

【0019】

【作用】これらの成分からなる本発明の感光性アディティブ接着剤樹脂組成物は、高解像度でアルカリ水溶液による現像性に優れる。特に、アルカリ水溶液に対する溶解性については、成分(ロ)の分子中に2個のフェノール性水酸基を有するフェノール化合物をホルムアルデヒドと酸性触媒下で縮合して得られる多官能フェノールであって、少なくとも1個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するフェノールノボラックのフェノール性水酸基と、成分(ハ)のエポキシアクリレート又はエポキシメタクリレート化合物が有する水溶性官能基のカルボン酸基によるものである。そして前述のように、これらの官能基が残存する光硬化物は、耐アルカリ性、耐薬品性、電気特性等の悪い硬化物となるが、本発明の感光性アディティブ接着剤樹脂組成物は、光硬化、現像後の熱硬化反応が主体の樹脂組成物であり、後加熱処理により、(イ)成分のエポキシ樹脂及び(二)成分のグリシジル基が、(ロ)成分中のフェノール性水酸基及び(ハ)成分中のカルボン酸基と熱硬化反応し、耐アルカリ性、電気特性など要求諸特性に優れた主骨格を形成するものである。

【0020】さて、本発明は、上述した感光性アディティブ接着剤を用いた下記の工程からなる多層プリント配線板の製造方法に関する。

(A) 両面銅張板をエッチングし、内層回路を形成する工程、(B) 内層回路表面を粗化する工程、(C) 内層

回路基板の両面又は片面に、該感光性アディティブ接着剤を塗布し加熱乾燥した後、ネガマスクを設置し照射して硬化する工程、(D) アルカリ水溶液により現像して、表面バイアホールを形成する工程、(E) 熱硬化する工程、(F) 光及び熱硬化した該感光性アディティブ接着剤樹脂表面を平滑化研磨する工程、(G) 表面に露出した酸可溶性フィラーを酸性水溶液により溶解する工程、(H) 酸化剤により該感光性アディティブ接着剤樹脂を化学的に溶解粗化する工程、(I) めっき触媒を付与した後、無電解めっきを行い、続いて電解めっきする工程、及び(J) エッチングレジストを施し、エッチングにより回路を形成する工程。

【0021】そして更には、下記の工程からなる多層プリント配線板の製造方法に関する。

(A) あらかじめ両面粗化された銅箔を用いて積層成形して得られる両面粗化銅張板をエッチングし、内層回路を形成する工程、(B) 内層回路基板の両面又は片面に、該感光性アディティブ接着剤を塗布し加熱乾燥した後、ネガマスクを設置し照射して硬化する工程、

(C) アルカリ水溶液により現像して、表面バイアホールを形成する工程、(D) 熱硬化する工程、(E) 光及び熱硬化した該感光性アディティブ接着剤樹脂表面を平滑化研磨する工程、(F) 表面に露出した酸可溶性フィラーを酸性水溶液により溶解する工程、(G) 酸化剤により該感光性アディティブ接着剤樹脂を化学的に溶解粗化する工程、(H) めっき触媒を付与した後、無電解めっきを行い、続いて電解めっきする工程、及び(I) エッチングレジストを施し、エッチングにより回路を形成する工程。

【0022】以下、本発明を図面に基づいて詳細に説明する。まず従来と同じく、両面銅張板をパターンニングして内層回路(2)を有する内層回路基板(1)を得る

(A)。内層回路銅箔(2)の表面を薬品により処理し、粗化を行う(B)。この場合予め粗化された銅箔を使用した内層回路基板を用いてもよい。次にその表面に、前記(I)～(H)成分からなる感光性アディティブ接着剤(4)をスクリーン印刷、カーテンコーター、ローラーコーターなどを使用して塗布する。続いて、熱処理により指触乾燥してからネガフィルムを密着させ、紫外線を照射し、未露光部をアルカリ水溶液により溶解現像し、表面フォトバイアホール(5)を形成する(C)。

【0023】次に、該感光性アディティブ接着剤を加熱処理して熱硬化させ、硬化した感光性アディティブ接着剤表面を機械的に研磨する。この目的は、表面平滑化と同時に、表面に酸可溶性フィラーを露出させるためのものである。露出された酸可溶性フィラーを酸性水溶液により溶解し、表面に粗大な凹部を形成する。ここで用いる酸性水溶液は、塩酸、硫酸などの水溶液が挙げられる。さらに、酸化剤により該感光性アディティブ接着剤

樹脂を化学的に溶解粗化し、樹脂表面に微細な凹部を形成する(D)。ここで用いる酸化剤は、クロム-硫酸水溶液、過マンガン酸カリウム水溶液などが挙げられる。次に公知の方法により、無電解めっき用触媒を付与した後、無電解めっきにより全面に化学銅(7)をめっきし、続いて電解めっきにより所定の厚さになるまで電解めっきを行う(E)。その後、エッチングレジスト(8)を施し、エッチングにより回路(9)を形成する(G)。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

【0025】(合成例1) メタクリロイル基含有フェノールノボラックの合成

フェノールノボラックとして、フェノライトLF-4871(ビスフェノールA型ノボラック樹脂、大日本インキ化学工業(株)製)不揮発分60%メチルエチルケトン溶液800g(OH約4当量)を2lのフラスコ中に投入し、ハイドロキノン0.2gとグリシジルメタクリレート284g(2モル)を加え、110℃に加熱した。その中ヘトリブチルアミン1gを添加した後、110℃で5時間攪拌反応させた。

【0026】(合成例2) カルボキシ基含有エポキシアクリレートの合成

2lのフラスコ中にビスフェノールA型エポキシ樹脂エビコート828(油化シェルエポキシ製:エポキシ当量190)760g(4当量)と重合禁止剤としてメトキシフェノール1gを加えた後、アクリル酸288g(4モル)、ベンジルジメチルアミン1g添加して100℃で6時間攪拌反応させた。その後、無水コハク酸160g(1.6モル)を加え、80℃で3時間攪拌反応させた。

【0027】《実施例1》エビコート828 15g、合成例1で得たメタクリロイル基含有フェノールノボラック45g、合成例2のカルボキシ基含有エポキシアクリレート15gとメタクリル酸グリシジル15gを混合し、光開始剤としてイルガキュア651(チバ・ガイギー社製)3gと熱硬化促進剤としてトリフェニルフォスフィン0.2gを添加し、さらに炭酸カルシウムを36g添加して十分混合し、感光性アディティブ接着剤組成物を得た。

【0028】基材厚0.1mm、銅箔厚35μmのガラスエポキシ両面銅張積層板をパターン加工し内層回路板を作製した。次いで、亜塩素酸ナトリウム31g/l、水酸化ナトリウム15g/l及びりん酸ナトリウム12g/lからなるアルカリ水溶液で95℃、2分間処理し回路表面を粗化し、その上に上記作製した感光性アディティブ接着剤をカーテンコーターにより150μmの厚さに塗布し、80℃で30分間熱処理し指触乾燥を行った。続いて所定のパターンを載置して、高圧水銀灯露光装置を用い照射量300mJ/cm²で露光し、次いで

水酸化ナトリウム水溶液により 2 Kg/cm^2 のスプレ-圧で現像し、表面バイアホールを形成した。

【0029】表面バイアホールを形成した基板を 150°C 、30分間熱処理して前記感光性アディティブ接着剤を熱硬化させ、めっきスルーホール用の穴あけを行った。その後、該感光性アディティブ接着剤樹脂表面をベルトサンダーで研磨して平滑化し、の塩酸水溶液に浸漬して表面に露出した炭酸カルシウムを溶解した。

【0030】続いて、 75°C の過マンガン酸カリウムのアルカリ水溶液で10分間粗化し、十分に水洗した後、 50°C の硫酸ヒドロキシルアミン水溶液に10分間浸漬し、接着剤層に残留した過マンガン酸塩を中和除去した。次に、 75°C のアルカリ脱脂処理液に5分間浸漬後、十分に洗浄を行い、パラジウム-錫塩コロイド触媒溶液に5分間浸漬した。水洗後、室温の触媒活性化浴に8分間浸漬し、過剰なパラジウム-錫塩コロイド粒子から過剰な錫塩を除去した。 25°C の無電解銅めっき液に1時間浸漬し、約 $0.5 \mu\text{m}$ の無電解銅めっき皮膜を形成し、続いて $25 \mu\text{m}$ の厚さになるまで電解めっきを行った後、エッチングレジストを施し、エッチングにより回路を形成し。アディティブ法多層プリント配線板を作製した。

【0031】《実施例2》エポコート828 15g、合成例1で得たメタクリロイル基含有フェノールノボラック45g、エポキシアクリレート V-5510 (大日本インキ化学工業(株)製) 15g とメタクリル酸グリシジル15g を混合し、光開始剤としてイルガキュア651 3g と熱硬化促進剤として トリフェニルフォスフィン 0.2g を添加し、さらに炭酸カルシウムを36g 添加して十分混合し、感光性アディティブ接着剤組成物を 30 得た。以後、実施例1と同様にしてアディティブ法多層*

* プリント配線板を作製した。

【0032】《実施例3》エポコート828 15g、合成例1で得たメタクリロイル基含有フェノールノボラック45g、エポキシアクリレート SP-4010 (昭和化学工業(株)製) 15g とメタクリル酸グリシジル15g を混合し、光開始剤としてイルガキュア651 3g と熱硬化促進剤としてトリフェニルフォスフィン0.2g を添加し、さらに炭酸カルシウムを36g 添加して十分混合し、感光性アディティブ接着剤組成物を得た。内層回路板を作製するための基材厚0.1mmのガラスエポキシ両面銅張積層板として、予め両面粗化された厚さ $35 \mu\text{m}$ の銅箔を用いた両面粗化銅張積層板を使用した以外は、実施例1と同様にしてアディティブ法多層プリント配線板を作製した。

【0033】《比較例1》エポキシアクリレート SP-4010 45g とメタクリル酸グリシジル15g を混合し、光開始剤として イルガキュア651 3g を添加し、さらに炭酸カルシウムを24g 添加して十分混合し、感光性アディティブ接着剤組成物を得た。以後、実施例1と同様にしてアディティブ法多層プリント配線板を作製した。

【0034】《比較例2》エポキシアクリレート V-5510 45g とメタクリル酸グリシジル15g を混合し、光開始剤として イルガキュア651 3g を添加し、さらに炭酸カルシウムを24g 添加して十分混合し、感光性アディティブ接着剤組成物を得た。以後、実施例3と同様にしてアディティブ法多層プリント配線板を作製した。このようにして得られたアディティブ法多層プリント配線板の特性について評価し、その結果を表1に示す。

【0035】

表 1

	現像性	半田耐熱性	ピール強度 (Kg/cm)
実施例1	○	○	1.1
実施例2	△	○	1.2
実施例3	△	○	1.0
比較例1	×	×	0.2
比較例2	×	△	0.3

【0036】(測定方法)

1. 現像性 ○: 現像できたもの、△: 現像残りが若干あり

×: 現像残りがあ

2. 半田耐熱性 n=5で、全ての試験片が 260°C 、20秒で変化が見られないものを○とした。

【0037】

【発明の効果】以上の通り、特定の感光性アディティブ 50

接着剤樹脂組成物を用いた本発明の多層プリント配線板の製造方法は、高解像度で、かつ、アルカリ水溶液によりフォトバイアホールの現像が容易であるにもかかわらず、無電解銅めっきに対する耐めっき液性にも優れ、めっき銅との接着強度が高く、更には、はんだ付け工程の 260°C 前後の温度にも耐える感光性アディティブ接着剤を用いた多層プリント配線板の製造を可能とするものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の工程を示す概略断面図

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 内層回路銅箔
- 3 粗化された回路表面

* 4 感光性アディティブ接着剤

5 表面フォトバイアホール

6 粗化された接着剤表面

7 めっき銅

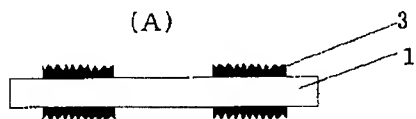
8 エッチングレジスト

* 9 回路

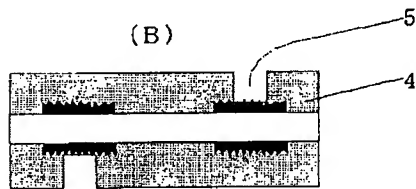
【図1】



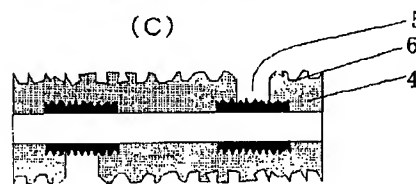
(A)



(B)



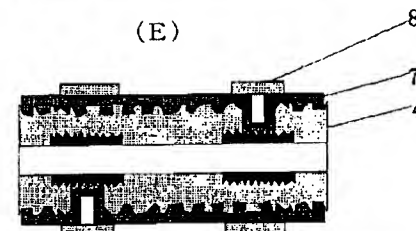
(C)



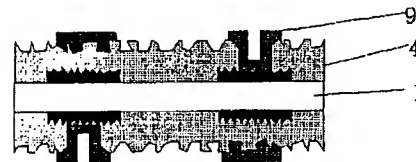
(D)



(E)



(F)



(G)

- 1 基板
- 2 内層銅箔
- 3 粗化された回路表面
- 4 感光性アディティブ接着剤
- 5 表面フォトバイアホール
- 6 粗化された接着剤表面
- 7 めっき銅
- 8 エッチングレジスト
- 9 回路

(8)

特開平 8-181438

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H 0 5 K 3/38

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

E 7511-4E